





BACTERICIDE CONCENTRATE**Patent number:** JP52025034**Publication date:** 1977-02-24**Inventor:** BARUTAA GUROOSE BEEBUINKU;
HINRITSUHI MUROTSUEKU; HANSU
YOA HIMU SHIYURIYUSURAA; BERUNTO
TEINNEFUERUTO; PEETAA FUEEGERE**Applicant:** HENKEL & CIE GMBH**Classification:****- international:** A61K31/185; A61K31/19; A61K33/40**- european:****Application number:** JP19760097654 19760816**Priority number(s):** DE19752536618 19750816;
DE19762616049 19760412**Also published as:** US4051058 (A1)
 NL7608266 (A)
 GB1563713 (A)
 FR2321302 (A1)**Report a data error here**

Abstract not available for JP52025034

Abstract of corresponding document: **US4051058**

Stable peroxy-containing concentrates useful for the production of microbicidal agents consisting essentially of 0.5% TO 20% BY WEIGHT OF PERACETIC OR PERPROPIONIC ACID OR THEIR PRECURSORS, 25% TO 40% BY WEIGHT OF H₂O₂, 0.25% to 10% by weight of an organic phosphonic acid capable of sequestering bivalent metal cations and their water-soluble acid salts, 0 TO 5% BY WEIGHT OF ANIONIC SURFACE-ACTIVE COMPOUNDS OF THE SULFONATE AND SULFATE TYPE, REMAINDER: WATER.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



優先権主張	
ドイツ連邦共和国	1975年8月16日 第P2536618.1号
ドイツ連邦共和国	1976年4月12日 第P2616049.6号
昭和51年 月 日 第 号	

⑨ 日本国特許庁

公開特許公報

特 許 願 (1)

昭和51年8月 日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

1. 発 明 の 名 称

殺菌剤濃縮物

2. 発 明 者

住 所 ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ・アーヘネル・シュトラッセ 161

氏 名 ヴァルター・グローセ・ベグウィンク (ほか4名)

3. 特 許 出 願 人

住 所 ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ・ホルトハウゼン・ヘンケルストラッセ 67

名 称 ヘンケル・ウント・コンパニー・グゼルスヤフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング

代 表 者 ホルストマル・ナーゲル
ギュンデル・アルノルディ

国 籍 ドイツ連邦共和国

4. 代 理 人

住 所 〒100 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号

新東京ビルディング 電話(216)5031~5番

氏 名 (0017) 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

(ほか1名)



方式
審査

51 097654

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

殺菌剤濃縮物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

1. 脂肪族モノカルボン酸をベースとする殺菌剤を製造するための濃縮物においてC-原子数2~3の過酸及び/又は相応する脂肪族モノカルボン酸0.5~20重量%、H₂O₂ 25~40重量%並びにホスホン酸又はその酸性水溶性塩0.25~10重量%、全量を100重量%として残分に水を含むことを特徴とする殺菌剤濃縮物。

2. 過酢酸及び/又は酢酸5~10重量%、ホスホン酸又はその酸性塩0.5~5重量%並びに少なくとも2:1、有利に3:1~50:1の割合でモル過剰のH₂O₂を含む特許請求の範囲第1項記載の殺菌剤濃縮物

3. ホスホン酸として次の化合物

ジメチルアミノメタンジホスホン酸

1-アミノ-1-フェニルメタンジホスホン

(1)

⑪特開昭 52-25034

⑬公開日 昭52.(1977) 2.24

⑭特願昭 51-97654

⑮出願日 昭51.(1976) 8.16

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号 5921 44

7043 44
7043 44
6617 44

⑫日本分類

30 G127
30 G127.1
30 G27
30 H612

⑬Int.Cl²

A61K 31/185
A61K 31/19
A61K 33/40

酸

アミノトリメチレンホスホン酸

アミノ酢酸-N, N-ジメチレンホスホン酸

1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン

酸

又は酸性水溶性溶液又はこれらの混合物を含む特許請求の範囲1又は2項記載の殺菌剤濃縮物

4. 更にアルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルフェート及び/又はアルキルスルホネートの形の陰イオン活性湿潤剤0.05~5重量%を含む特許請求の範囲第1~3項のいずれかに記載の殺菌剤濃縮物

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明の目的は過酢酸又は過プロピオン酸並びにH₂O₂をベースとする特に有効な殺菌剤を製造するための濃縮物に関する。

過酢酸及び過プロピオン酸の溶液が殺菌特性を持つことは公知であり、その際過酢酸が有利に使用される。

(2)

しかしながら純粋な過酸はその製造が難問であるのみならず、その燃焼 - 及び爆発の危険の故に取扱い困難である。従つて実地においては酸は純粋な形でなく、例えば過酢酸 3.5 ~ 4.5 重量%と酢酸 4.0 ~ 5.5 重量%の混合物で使用する。水分は一般に 1.5 重量%を下回る。この濃縮物の欠点はその刺激臭及び腐蝕作用のために先ず濃縮物を希釈しなければならない使用者は嚴重な安全処置を講じて初めて取扱い可能となることである。

前記の欠点を回避しかつ脂肪族モノカルボン酸をベースとし、高められた作用を有する殺菌剤を製造するための濃縮物が得られることが判明した、該濃縮物は C - 原子数 2 ~ 3 の過酸及び / 又は相応する脂肪族モノカルボン酸 0.5 ~ 2.0 重量%、 H_2O_2 2.5 ~ 4.0 重量%並びにホスホン酸又はその酸性塩 0.25 ~ 1.0 重量%、残分として (全量 10.0 重量%) 水を含むことを特徴とする。

有利には過酢酸及び / 又は酢酸 5 ~ 1.0 重量

(3)

R_2 は水素原子又は C - 原子数 1 ~ 4 のアルキル基である] の化合物又は例えば化合物

アミノトリメチレンホスホン酸、

ジメチルアミノメタンジホスホン酸、

アミノ酢酸 - N, N - ジメチレンホスホン酸、

エチレンジアミン - テトラメチレンホスホン酸、

3 - アミノプロパン - 1 - ヒドロキシ - 1, 1 - ジホスホン酸、

2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸、

ホスホノ琥珀酸並びに 1 - ホスホノ - 1 - メチル琥珀酸である。

特にジメチルアミノメタンジホスホン酸、

1 - アミノ - 1 - フェニルメタンジホスホン酸、

アミノトリメチレンホスホン酸、

アミノ酢酸 - N, N - ジメチレンホスホン酸、

1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸が該当する；

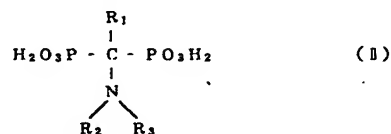
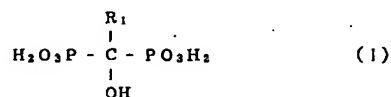
前記のホスホン酸の代りにその酸性水溶性塩、例えばナトリウム -、カリウム -、アンモニ

(5)

特開昭52-25034(2)

重、ホスホン酸 0.5 ~ 5 重量%並びにモノカルボン酸として計算した過酸に対して少なくとも 2 : 1、有利には 3 : 1 ~ 5.0 : 1 のモル過剰の H_2O_2 を含有することを特徴とする H_2O_2 含有濃縮物である。

本発明におけるホスホン酸とは 2 価の金属陽イオン、特にカルシウムと錯結合可能であるものと理解される。従つて多数のホスホン酸が該当し、それはホスホン酸基の他にカルボキシル基を含んでいても良い。従つて好適なホスホン酸は式：



[式中 R_1 はフェニル基、シクロアルキル基又は C - 原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 R_2 及び

(4)

ウム - 又はアルカノールアミン塩も使用することができる。所望により個々のホスホン酸又はその酸性塩の混合物を使用しても良い。

製造は簡略に有利には温度約 33 重量%の H_2O_2 - 溶液と過酢酸及び場合により酢酸とをホスホン酸の添加下に混合することにより行なう。有利には単に濃 H_2O_2 - 溶液に相応する量の酢酸及びホスホン酸を加えることにより混合物を製造することもできる。

生成物は大抵は直ちに使用されず、先ず貯蔵されるので、相応する過酢酸の含量を調節する。過酢酸形成は所望により少量の鉍酸 (0.1 ~ 1%) により接触的に促進することができる。しかしながら一般には前記の理由からかかる添加は必要ではない。

例えば H_2O_2 3.0 重量%、酢酸 5 重量%、ホスホン酸 3 重量%及び水 6.2 重量%から製造される濃縮物はもはや有害臭がなく、容易に取扱うことができる、即ち特別な安全処置を必要とせず、に食品技術及び医学の分野で常用の使用

(6)

濃度 0.1 ~ 1 % に希釈することができる。溶液は大巾に希釈した際にも良好な殺菌作用を持つ。

該殺菌剤は更にその H_2O_2 分のために大抵の微生物に対する長期作用を有するという利点がある。従つて例えば食料品工業の機械の清浄化後の二次菌増殖を阻止するための持続的消毒にも好適である。

多くの場合殺菌剤に、所望の性質を更に改良するために湿潤剤を添加するのが有利である。

その際アルキルベンゼンスルホネート、アルキルスルフェート及び／又はアルキルスルホネートの形状の陰イオン活性湿潤剤を 0.05 ~ 5 重量% の量で更に添加すると貯蔵安定な濃縮物が得られることが判明した。

アルキルベンゼンスルホネートとしては C - 原子数 6 ~ 18、有利に 9 ~ 15 のアルキル基を含むものが該当する。アルキルベンゼンスルホネートの代りに C - 原子数 12 ~ 18 の鎖長のアルキル基を有するアルキルスルフェート又

(7)

ン酸

F) 1 - アミノ - 1 - シクロヘキシル - 1, 1 - ジホスホン酸

G) 1 - N - メチルアミノエタン - 1, 1 - ジホスホン酸

H) エチレンジアミン - テトラメチレン - ホスホン酸

比較するためにもう一つの濃縮物にはホスホン酸を添加しなかつた。

濃縮物をおる期間放置し、次いで濃度 0.1 % に希釈した。殺菌作用をドイツエ・ゲゼルシャフト・フュア・ヒギーネ・ウント・ミクロビオロジー (D G H M) の規準による懸濁試験で試験した。試験菌株としてスタヒロコクス・アウレウス (Staphylococcus aureus) 及びエシエリキア・コリ (Escherichia coli) を使用した。

得られた殺菌時間 (分) を次の表 1 に示す。

(9)

特開昭52-25034(3)

はアルキルスルホネートが該当する。所望によりもちろん前記の陰イオン活性湿潤剤の混合物も使用することができる。

前記の添加物は長期にわたつて濃縮物中で安定であり、従つて濃縮物中の過酢酸含量も一定であることが証明された。それに対して湿潤剤添加物として石鹼又は常用の非イオン湿潤剤を使用すると、十分な安定性は達成されない。

例 1

H_2O_2 33 重量%、酢酸 5 重量%、ホスホン酸 0.5 重量%、水全量 100 重量% から濃縮物を製造した。

各濃縮物には次のホスホン酸を添加した。

A) ジメチルアミノメタンジホスホン酸

B) 1 - アミノ - 1 - フェニルメタンジホスホン酸

C) アミノトリメチレンホスホン酸

D) アミノ酢酸 - N, N - ジメチレンホスホン酸

E) 1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸

(8)

表 1

添加	殺菌時間 (分)	
	Staph. aureus	E. coli
無	10	60
A	1	10
B	1	10
C	1	20
D	1	20
E	1	20
F	5	40
G	5	40
H	5	40

例 2

H_2O_2 33 %、酢酸 5 %、磷酸又は 1 - ヒドロキシエタン - 1, 1 - ジホスホン酸又は 2 - ホスホノブタン - 1, 2, 4 - トリカルボン酸 3 % から貯蔵安定な濃縮物を製造した。濃縮物を 8 日放置し、次いで使用濃度 0.05 % に希釈した。

(10)

殺菌作用は菌減少“D”に基づき測定した。
その際の試験方法を使用した：

菌懸濁液（菌数 10^8 / ml）0.1 ml を消毒液 10 ml（又は対照として水 10 ml）に加え、混合物を 5 分攪拌し、0.1 ml を取出して除菌溶液（0.5 % - 水性チオスルフェート溶液）10 ml 中に加える。15 分後にコッホのプレート法により菌数を測定した。

評価は式：

$$D = \log \frac{\text{対照菌数}}{\text{消毒溶液菌数}}$$

により行なり。

従つて D は菌減少を量的に \log で表わすものであり、即ち $D = 1$ は菌数が 10^1 減少したことを意味する。

磷酸を添加したものとの比較値は添加したホスホン酸の酸性度の影響が決定的ではないことを示す。

(11)

アルキル- (C₁₂)-ベンゼンスルホネート 1.5 重量 %
水 64.4 %

を混合することにより製造した。

濃縮物を半分ずつに分け、温度 20 °C 又は 40 °C で放置しかつ一定の期間で H₂O₂ 及び過酢酸の含量を測定するために試料を取出した。結果を次表 3 に挙げる。該濃縮物が前記湿潤剤の存在においても長期にわたつて安定であることが明白である。

表 3 20 °C 及び 40 °C における H₂O₂ 及び過酢酸含量
（時間に基づく）

温度	時間	含 量	
		H ₂ O ₂ (%)	過酢酸 (%)
20 °C	出発値	28.3	2.3
	8 日	28.1	2.3
	1 ヶ月	27.5	2.3
	3 ヶ月	27.3	2.3
	6 ヶ月	26.5	2.3
40 °C	出発値	28.2	2.2
	8 日	27.8	2.2

(13)

特開 昭 52-25034(4)

表 2

E. coli	D 値		添加物
	ブノイドモナス・アエルギノサ	Pseudomonas aeruginosa	
0.5	2.0		1
0.4	2.3		3
0.5	2.5		5
3.0	> 4.8		1
2.2	> 4.8		3
> 5.3	> 4.8		5
0.9	3.5		1
1.0	> 4.8		3
> 4.9	> 4.8		5

注：D - 値の前の“>”は全ての菌が殺菌されたことを示す。

例 3

殺菌剤の製造のための濃縮物を

酢酸 5 重量 %
H₂O₂ 27.6 %
ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸 1.5 %

(12)

1 ヶ月	26.8	2.2
3 ヶ月	26.7	2.2

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ
（ほか 1 名）

(14)

5. 添附書類の目録

- | | |
|------------------------|-----|
| (1) 明細書 | 1 通 |
| () 図 | 通 |
| (2) 委任状 | 1 通 |
| (3) 優先権証明書 | 2 通 |
| () 出願審査請求書 | 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

住所 ドイツ連邦共和国デュッセルドルフ13・ハーベルシュトラ
ーセ 1
氏名 ヒンリッヒ・ムロツエク
住所 ドイツ連邦共和国ハーン・アム・ミューレンブツシュ 43
氏名 ハンス・ヨアヒム・シュリュースラー
住所 ドイツ連邦共和国フエルベルト・ブルクフェルト 23
氏名 ベルント・ティンネフェルト
住所 ドイツ連邦共和国ゾンデルフィンゲン・ニウスシュトラーセ
18
氏名 ペーター・フエーグレ

(2) 代理人

住所 〒900 沖縄県那覇市上之屋303番地の8
ナハシウエノヤ
チウシキギヤウカイカン
中小企業会館301号室
氏名 弁護士 ラインハルト・アインゼル

